

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-219199

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

(21)Application number : 08-023556

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

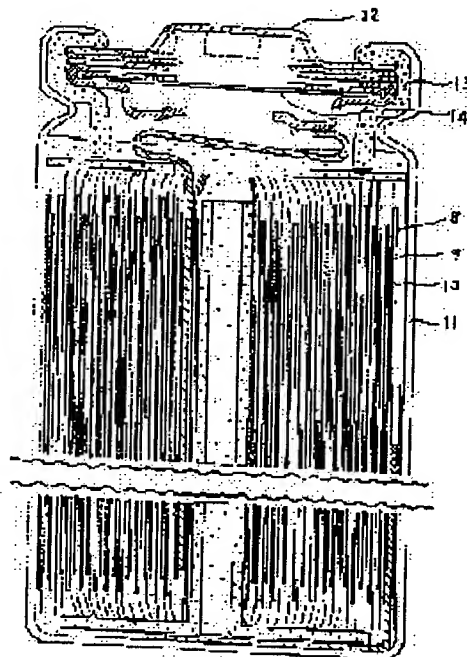
(72)Inventor : INOUE AKIYUKI  
INOUE HIROSHI  
MATSUFUJI AKIHIRO  
ISHIYAMA MASA

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain high discharging voltage to improve charging/ discharging cycle characteristic, by using negative and/or positive electrodes, containing the solid fine particle of an insulator having the specific surface area by a BET method of specific  $m^2/g$ , and a nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

**SOLUTION:** A scalelike graphite and acetylen black, etc., are mixed into a compound containing a solid fine particle such as  $\phi$ ,  $\alpha$ , active alumina, and  $TiO_2$ , etc., having a specific surface area by a BET method of 30-300 $m^2/g$  or less. Slurry, wherein a binding agent and water are kneaded into the compound, is applied onto copper foil to be dried, thereby obtaining a negative electrode sheet 9. Also, slurry, wherein  $LiCoO_2$ , scalelike graphite, acetylene black, the binding agent, and water are kneaded, is applied onto the Al foil to be dried thereby obtaining a positive electrode sheet 8. A fine porous separator 10 is interposed, between sheets 8 and 9, to be spirally wound to be housed in a battery can 11, and then a nonaqueous electrolyte, containing lithium salt, is injected to seal the battery can 11 by a battery lid 12. This can obtain a nonaqueous secondary battery having high discharge operating voltage, large discharge capacity, and an excellent charging/discharging characteristic and an high- current aptitude.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(10) 出願特許番号 (10)

(10) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公報公開番号

特開平9-219199

(4) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int. Cl. H01M 1/02	威別 (1) 1 国内特許番号	P 1 H01M 1/02	2	特許発露箇所
----------------------------	--------------------	------------------	---	--------

審査請求 六特許 特許項の数9 (1) (全 11)

(21) 出願番号 特願平9-219199

(22) 出願日 平成8年(1996)3月9日

(71) 出願人 富士フイルム株式会社

神奈川県足柄下郡箱根町219番地

(72) 発明者 村上 礼之

神奈川県足柄下郡箱根町219番地 富士フイルム株式会社

(72) 発明者 村上 礼

神奈川県足柄下郡箱根町219番地 富士フイルム株式会社

(72) 発明者 堀田 明博

神奈川県足柄下郡箱根町219番地 富士フイルム株式会社

最特許に続く

(24) 文書の種類 非水二次電池

## 例【要約】

【課題】 高い放電動作電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性、良好な高電流充放電特性を有する非水二次電池を得ることである。

【解決手段】 本発明の課題は、負極材料、正極材料、リチウム塩を含む非水二次電池において、負極および/または正極にBET法による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下の絶縁性の固体微粒子を含有した非水二次電池により達成することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池において、該負極および/または正極にBET法による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の絶縁性の固体微粒子を含有されていることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該固体微粒子が含有された負極および/または正極が集電体上に水分散物として塗布されることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該固体微粒子が負極に含有されたことを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該固体微粒子が正極に含有されたことを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該固体微粒子が金属または半金属の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、酸化物であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該固体微粒子が金属または半金属の酸化物であることを特徴とする請求項5に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該固体微粒子がアルミナであることを特徴とする請求項6に記載の非水二次電池。

【請求項8】 該アルミナが、純度が99%以上であることを特徴とする請求項7に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該負極材料が金属または半金属酸化物および/またはカルコゲナイドからなることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、放電容量、充放電サイクル寿命等の充放電特性が改善された非水二次電池に関するものであり、特に負極および/または正極にBET法による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の絶縁性の固体微粒子を含有した非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムを利用する非水二次電池は、高電圧、高容量が望めるため広範な開発がなされてきた。これらのリチウム二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む負極および正極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから構成されるのが通常である。しかしながら、これらの非水二次電池は、充放電を繰り返すと容量が低下するといった問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、この充放電サイクル特性を改良し、かつ高い放電電圧、高容量で安全性を高めた非水二次電池を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 リチウムを可逆的に吸蔵

放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池において、負極および/または正極にBET法による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の絶縁性の固体微粒子を含有した非水二次電池により達成することができ

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池において、該負極および/または正極にBET法による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の絶縁性の固体微粒子を含有されていることを特徴とする非水二次電池。

(2) 該固体微粒子が含有された負極および/または正極が集電体上に水分散物として塗布されることを特徴とする前記1に記載の非水二次電池。

(3) 該固体微粒子が負極に含有されたことを特徴とする前記1または2に記載の非水二次電池。

(4) 該固体微粒子が正極に含有されたことを特徴とする前記1または2に記載の非水二次電池。

(5) 該固体微粒子が金属または半金属の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、酸化物であることを特徴とする前記1から4のいずれかに記載の非水二次電池。

(6) 該固体微粒子が金属または半金属の酸化物であることを特徴とする前記5に記載の非水二次電池。

(7) 該固体微粒子がアルミナであることを特徴とする前記6に記載の非水二次電池。

(8) 該アルミナが、純度が99%以上であることを特徴とする前記7に記載の非水二次電池。

(9) 該負極材料が金属または半金属酸化物および/またはカルコゲナイドからなることを特徴とする前記1から8のいずれかに記載の非水二次電池。

(10) 該負極材料がSnを主体とする非晶質酸化物および/またはカルコゲナイドであることを特徴とする前記9に記載の非水二次電池。

【0006】 (11) 該負極材料が一般式(1)  
$$\text{SnM}_a\text{bOt}$$
 一般式(1)

(式中、MはAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す)で表されることを特徴とする前記10に記載の非水二次電池。

(12) 該負極材料が一般式(2)

$$\text{Sn}_x\text{T}_y\text{bM}_a\text{bOt}$$
 一般式(2)

(式中、Tは遷移金属を表し、V、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W、Moを表す。xは0.1以上、0.9以下の数を表す。Mはa、tは一般式

(1)と同じである)で表されることを特徴とする前記11に記載の非水二次電池。

(13)該負極材料が一般式(3)

$\text{SnM}_2\text{O}_t$  一般式(3)

(式中、M2はAl, B, P, Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれた2種以上の元素を表し、bは0.2以上、2以下の数、tは1以上、6以下の数を表す)で表されることを特徴とする前記11に記載の非水二次電池。

【0007】(14)該負極材料が一般式(4)

$\text{SnM}_3\text{M}_4\text{O}_t$  一般式(4)

(式中、M3はAl, B, P, Geの少なくとも1種を、M4は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数、 $0.2 < c + d < 2$ 、tは1以上6以下の数を表す)で表されることを特徴とする前記13に記載の非水二次電池。

【0008】以下本発明の技術について詳述する。本発明で用いられる絶縁性の固体微粒子としては、BET法による比表面積が $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。本発明で好ましく用いられる絶縁性の固体微粒子は金属または半金属の酸化物、珪化物、硫化物を挙げることができる。なかでも水に難溶性、不溶性のものが好ましい。また酸化あるいは還元され難いものが好ましい。炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム(AlN)、BN、BPが好ましい。酸化物がより好ましい。酸化物としてはアルミナ、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ が挙げられる。これらの中でアルミナ、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ が好ましく、アルミナ、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ がより好ましい。

【0009】特に好ましい固体微粒子はアルミナであり、なかでも純度が99%以上が好ましく、純度が99.9%以上がより好ましく、純度が99.95%以上が特に好ましい。特にγ-アルミナが好ましい。本発明の固体微粒子は負極材料または正極材料が含まれる合剤層、各材料が含有されていない保護層、中間層、下塗り層等のいずれに含有されても良い。好ましい含有率は合剤層の場合は0.1から50重量%であり、1から20重量%がより好ましく、1.5から10重量%が特に好ましい。負極材料、正極材料を共に含まない保護層、中間層、下塗り層等の場合は1から98重量%が用いられ、10から96重量%が好ましく、30から95重量%がより好ましい。

【0010】本発明で好ましく用いられる負極材料は、金属および/または半金属の非晶質酸化物、および/またはカルコゲナイドである。酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。

【0011】遷移金属化合物としては、特にV, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44, 972号記載の $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_r\text{W}_s\text{O}_t$ (ここで $p=0.1 \sim 2.5$ ,  $q=0 \sim 1$ ,  $r=1.3 \sim 4.5$ )を挙げる事が出来る。

【0012】遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族~15族の元素、Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。例えば、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnSiS}_3$ などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_2$ であってよい。

【0013】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で $2\theta$ 値で $20^\circ$ から $40^\circ$ に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは $2\theta$ 値で $40^\circ$ 以上 $70^\circ$ 以下に見られる結晶性の回折線の最も強い強度が、 $2\theta$ 値で $20^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0014】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、遷移金属、周期律表13から15族元素からなる複合化合物であり、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, W, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。更に好ましくは複合酸化物である。特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, W, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から3族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。また遷移金属を含んでもよい。

【0015】上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(1)または

(2)で表される。

$\text{SnM}_a\text{bOt}$  一般式(1)

式中、MはAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

【0016】

$\text{SnxTbM}_a\text{bOt}$  一般式(2)

式中、Tは遷移金属金属を表し、V、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W、Moを表す。xは0.1以上、0.9以下の数を表す。Mla、tは一般式(1)と同じである。

【0017】一般式(1)の化合物の中で、次の一般式(3)の化合物がより好ましい。

$\text{SnM}_2\text{Ot}$  一般式(3)

式中、M2はAl、B、P、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、bは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

【0018】一般式(3)の化合物の中で、次の一般式(4)の化合物が更に好ましい。

$\text{SnM}_3\text{M}_4\text{Ot}$  一般式(4)

式中、M3はAl、B、P、Geの少なくとも1種を、M4は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、tは1以上6以下の数を表す。

【0019】本発明の非晶質複合酸化物および/またはカルコゲナイドを製造する焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。本発明においては、負極材料である非晶質酸化物、および/またはカルコゲナイドがアルミナを1から40モル%含有することが好ましく、さらに2から30重量%含有することが好ましい。

【0020】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、700℃以上1500℃以下がより好ましい。また焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましく、1時間以上20時間以下であることがより好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましい。

【0021】本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して

冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技術堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0022】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下0.0001体積%以上の雰囲気であり、さらに好ましくは酸素含有率が1体積%以下0.0001体積%以上の雰囲気であり、特に好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0023】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましく、さらに1~20μmがより好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0024】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお( )内の数値はアルミナのモル%を示す。

1.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.325}$  (17.4)
2.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.35}$  (16.7)
3.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{N}_{0.2}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.318}$  (18.2)
4.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{R}_{0.2}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.25}$  (20)
5.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{0.35}$  (15.4)
6.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{0.375}$  (15.7)
7.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{0.38}$  (15.3)
8.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{O}_{0.38}$  (15.4)
9.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{0.25}$  (19.1)
10.  $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{B}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{0.38}$  (17)

11.  $\text{SnAl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{aO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
i02038(15. 2)

【0025】12.  $\text{SnAl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{W}$   
05Ca01Ge01038(16. 6)

13.  $\text{SnAl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02032(16. 7)

14.  $\text{SnAl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02Ti02038(15)

15.  $\text{SnAl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02042(14. 3)

16.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
Ti02038(12. 2)

17.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
5)

18.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
0)

19.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
4(8. 3)

20.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
3(21)

21.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
40(17)

22.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
35(5)

23.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
a020

25(13)

【0026】24.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02025(5)

25.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
4)

26.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
35(5)

27.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02027(10)

28.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
02027(10)

29.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
6(8. 3)

【0027】30.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
Ca01Rb0103, 4(4. 4)

31.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
0103, 5(4. 4)

32.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
4)

33.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
8(3. 7)

34.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
6(5)

35.  $\text{SnSiO}_5\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_7\text{sO}_2\text{K}_2\text{O}_2\text{aO}_2\text{F}$   
i02P0304, 5(4)

【0028】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0029】本発明の負極材料へは電池を組み立てる前および/または電池組立後に電池内でリチウムイオンを挿入できる。挿入量は、リチウムの析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50~700モ

ル%が好ましいが、特に、100~600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれるリチウムを電気化学的に挿入する方法やリチウムあるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、リチウムとの混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。

【0030】本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属(Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や、電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0~5モル%が好ましい。

【0031】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料とは、 $\text{Li}_x\text{QO}_y$ (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属)、 $x=0.02\sim2.2$ 、 $y=1.4\sim3$ )であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0032】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoAl}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_x\text{CoFe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnV}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim2.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極材料としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoAl}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{CoV}_2\text{O}_7$ (ここで $x=0.02\sim2.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0033】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設、あるいはペレット状に成形して作ることができる。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極材料あるいは負極材料の他、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤、固体微粒子や各種添加剤を含むことができる。

【0034】本発明で使用できる正極及び負極中の導電剤は、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維やポリフェニレン誘導体であり、特にグラファイト、アセチレンブラックが好ましい。本発明で使用できる正極及び負極中の結着剤は、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、EPDM、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドであり、特にポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0035】負極シート、正極シートは負極材料、正極材料を各々含む合剤層を有する。合剤層は各材料以外に導電剤、結着剤、分散剤、各種の無機塩（特にアルカリ金属塩、アルカリ土類塩が好ましい）、有機塩（特にアルカリ金属塩、アルカリ土類塩が好ましい）、固体微粒子（アルミナ、二酸化チタン、ジルコニア、カーボン、金属粒子等）を含むのが好ましい。また合剤層は2層以上の多層構成にしても良い。この場合の層の構成の差は負極、正極の各材料の含有率、粒子サイズ、材料の組成の差、また導電剤の含有率、導電剤の種類、結着剤、固体微粒子の種類および量の差が好ましい。合剤層以外に各負極、正極材料を含有しない保護層、中間層、下塗り層を有しても良い。

【0036】本発明で使用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。本発明で使用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン

の混合体、ポリエチレンとテフロン混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 $\mu$ m、厚みが5~50 $\mu$ mの微孔性フィルムが好ましい。

【0037】本発明で使用できる電解液は、有機溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスフォキシド、ジオキソラン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、蟻酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロ誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルツトンの少なくとも1種以上を混合したもの、また電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{O}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBDCl}_4$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムの1種以上の塩を溶解したものが好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン及び/あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 及び/あるいは $\text{LiPF}_6$ を溶解したものが好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートと $\text{LiPF}_6$ を含むことが好ましい。

【0038】電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。ボタン、コインでは、合剤をペレット状にプレス成形して用い、シート、角、シリンダーでは合剤を集電体上に塗設、乾燥、脱水、プレスして用いる。電池は、ペレット、シート状あるいはセパレーターと共に巻回した電極を電池缶に挿入し、缶と電極を電氣的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保证するためにPTC素子を用いるのが好ましい。本発明で使用できる有底電池外装缶は、材質として、ニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。本発明で使用できるガ

スケルトンは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0039】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。本発明の電池は必要に応じて複数を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

#### 【0040】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 合成例-1

一酸化錫7.44g、ピロリン酸第一錫7.57g、 $\alpha$ -アルミナ2.87g、無水ほう酸1.28g、酸化カルシウム0.05g、炭酸セシウム0.75g、酸化第二ゲルマニウム0.90g、酸化タンゲステン1.07gを乾式混合し、アルミナ製のつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で500℃まで昇温し、500℃で3時間仮焼成した。その後さらにアルゴン雰囲気下15℃/分で1200℃まで昇温し1200℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温した。焼成炉より取り出して、これを粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径7 $\mu$ mの負極材料（化合物12）を得た。CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 $\theta$ 値で2

8°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0041】同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し化合物1、2、3、4、16を合成した。また、それら化合物はCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 $\theta$ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であった。また、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度をA、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に結晶性の回折線が見られる場合、その内最も強い強度をB（結晶性の回折線が無い場合B=0）としたとき、B/Aの値は上記化合物ではいずれもB/A=0であった。

#### 【0042】実施例-1

負極材料として、合成例-1で合成した化合物12を用いて、それを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練して合剤スラリーA-1を得た。また $\gamma$ -アルミナAを85重量%、鱗片状黒鉛8重量%、アセチレンブラック2重量%、ポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を水を媒体として混練しスラリーB-1を作製した。スラリーA-1の上にB-1を厚さ18 $\mu$ mの銅箔の両面に、エクストルージョン法により同時重層塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さに切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは128 $\mu$ mであった。正極材料として、LiCoO<sub>2</sub>を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練し合剤スラリーC-1を得た。また得られたスラリーを厚さ15 $\mu$ mのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、210 $\mu$ mの帯状正極シートを作製した。

【0043】上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部をそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で250℃1時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート（8）、微多孔性ポリエチレンフィルムセパレーター、脱水乾燥済み負極シート（9）およびセパレーター（10）の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0044】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶（11）に収納した。1L当たりLiPF<sub>6</sub>とLiBF<sub>4</sub>を各々0.9、0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ジ



メチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピオネートの2:4:3:1の容量比の混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガasket(13)を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続した。図2に円筒型電池の断面を示した。なお、(14)は安全弁である。これをサンプル1とする。

【0045】本発明の固体微粒子を表1に記載のものに変えスラリーB-1を作製した以外は同様にして円筒型電池サンプル2から4を作製した。充放電条件は、4.2~2.7V、1.4mA/cmとした。その結果を、下記に示した。  
充放電サイクル性;第1回目の容量の80%になるサイクル数  
高電流適性;充放電電流が7mAの場合の第1回放電容量/1.4mAの場合の第1回放電容量の比

表1

固体微粒子化合物名	比表面積 m <sup>2</sup> /g	純度 (%)	サイクル性 (回)	高電流適性 (%)	
1 γ-アルミナ	147	99.99	520	93%	本発明
3 活性アルミナ	150	99.7	450	89	本発明
2 α-アルミナ	20	99.99	380	87	比較例
4 TiO <sub>2</sub>	10		370	86	比較例

本発明の固体微粒子を負極の保護層に用いたサンプルN o. 1、2は、比較例の3、4に比べ、充放電サイクル性に優れ、かつ高電流を用いた充放電特性に優れ好ましい。

【0046】実施例-2  
実施例-1記載のスラリーA-1のみを用い負極シート

を作製し、スラリーC-1の上にスラリーB-1を重ね上記のアルミニウム集電体上に同時重層した以外は実施例-1のサンプル1と同様にしてサンプル5を作製した。また固体微粒子を表2の様にした以外はサンプル5と同様にしてサンプル6から8を作製した。

表2

固体微粒子化合物名	比表面積 m <sup>2</sup> /g	純度 (%)	サイクル性 (回)	高電流適性 (%)	
5 γ-アルミナ	147	99.99	495	93%	本発明
6 活性アルミナ	150	99.7	420	87	本発明
7 α-アルミナ	20	99.99	380	87	比較例
8 TiO <sub>2</sub>	10		375	86	比較例

本発明の固体微粒子を正極の保護層に用いたサンプルN o. 5、6は、比較例の7、8に比べ、充放電サイクル性に優れ、かつ高電流を用いた充放電特性に優れ好ましい。

【0047】実施例-3  
負極材料として、合成例-1で合成した化合物16を用いて、それを82重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカ

ルボキシメチルセルロース1重量%、表3のように固体微粒子を3重量%を加え、水を媒体として混練して合剤スラリーA-2~4を得た。このスラリーA-2~4を各々を単独で厚さ12μmの銅箔の両面に実施例-1のサンプル1と同様に塗布した。この各負極を用いた以外は実施例-1と同様にしてサンプル9~11を作製した。また実施例-1のスラリーA-1を用いた以外はサンプル11と同様にしてサンプル12を得た。  
【0048】

表3

固体微粒子化合物名	比表面積 m <sup>2</sup> /g	純度 (%)	サイクル性 (回)	高電流適性 (%)	
9 γ-アルミナ	147	99.99	487	91%	本発明
10 活性アルミナ	150	99.7	428	85	本発明
11 α-アルミナ	20	99.99	380	87	比較例
12 なし			350	87	比較例

本発明の固体微粒子を正極の保護層に用いたサンプルN o. 9、10は、比較例の11、12に比べ、充放電サイクル性に優れ、またサンプル9は高電流を用いた充放電特性にも優れ好ましい。

【0049】

【発明の効果】リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池において、負極および/または正極にBET法による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下の絶縁性の固体微粒子を含有し

た非水二次電池により、高い放電作動電圧、大きな放電容量と優れた充放電サイクル特性、高電流適性を与える非水二次電池を得ることができる。

【0050】

【図面の簡単な説明】

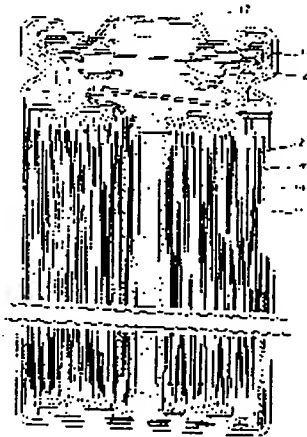
【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【0051】

【符号の説明】

- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁

【図1】



フロントページの続き

発明者 石山 雅  
神奈川県南足柄市中沼2番地 富士写真  
フィルム株式会社内